

Bibliographic Information

Preparation of isoxazole derivatives as insecticides. Yamada, Masahiro; Kosugi, Chikako; Tomita, Masayuki; Fujita, Toshio. (Mitsubishi Kasei Corp., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1991), 7 pp. CODEN: JKXXAF JP 03246283 A2 19911101 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 90-40301 19900221. CAN 116:123312 AN 1992:123312 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
JP 03246283	A2	19911101	JP 1990-40301	19900221

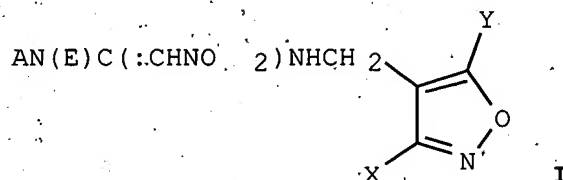
Priority Application Information

JP 1990-40301	19900221
---------------	----------

Abstract

Insecticides contain isoxazoles I (A = C1-4 alkyl; E = H, A; X, Y = H, C1-6 alkyl) as active ingredients.

4-Aminomethyl-5-methylisoxazole (0.20 g), 0.26 g N-methyl-1-methylthio-2-nitroethenamine and 2 mL H₂O were heated at 50° for 6.5 h to give 0.32 g I (A = Y = Me, E = X = H). (II). II 20, Carplex 80 20, Kunilit 201 55, and Sorpol 8070 5 wt. parts were mixed and pulverized to give a wettable powder, which at 500 ppm I showed 100% insecticidal effect against Nilaparvata lugens larvae.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-246283

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月1日

C 07 D 261/08
A 01 N 43/80

1 0 1

7624-4C
8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑯ 発明の名称 イソオキサゾール誘導体及びこれを有効成分とする殺虫剤

⑰ 特 願 平2-40301

⑱ 出 願 平2(1990)2月21日

⑲ 発 明 者 山 田 昌 宏 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内
⑲ 発 明 者 小 杉 千 香 子 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内
⑲ 発 明 者 富 田 正 行 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成株式会社
総合研究所内
⑲ 発 明 者 藤 田 稔 夫 京都府京都市左京区岩倉三宅町38-1
⑲ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑲ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

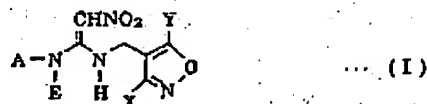
明 細 書

1. 発明の名称

イソオキサゾール誘導体及びこれを有効成分とする殺虫剤

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)で表わされるイソオキサゾール誘導体。



(上記式中、AはC₁~C₆のアルキル基を表わし、Eは水素原子またはC₁~C₄のアルキル基を表わし、Xは水素原子またはC₁~C₆のアルキル基を表わし、Yは水素原子またはC₁~C₆のアルキル基を表わす。)

(2) 請求項1に記載のイソオキサゾール誘導体を有効成分として含有する殺虫剤。

3. 発明の詳細な説明

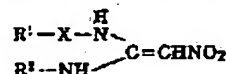
(産業上の利用分野)

本発明は、新規なイソオキサゾール誘導体及び

これを有効成分として含有する殺虫剤に関する。

[従来の技術]

特開昭59-65047号公報には下記一般式：



(上記式中、R¹は随時置換されたアリール又はヘテロアリール基を表わし、R²は随時アルコキシ又はシクロアルキル基で置換された直鎖、分岐鎖又は環式のアルキル又はアルケニル、或いは随時置換されたアリール又はヘテロアリール基を表わし、そしてXは随時アルキル置換されたメチレン又は化学結合を表わし、但しR²はXが単結合を表わす場合にアリールではない)で示される化合物が循環系に影響する薬剤であり、特に低血圧症剤として有用であることが開示されている。しかしR¹のヘテロアリール基として開示されているのは、具体的には2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基のみであり、イソオキサゾール体については全く記載されていない。

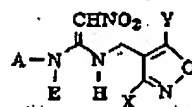
一方、殺虫活性を有する複素環誘導体のなか

プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖もしくは分枝鎖アルキル基が挙げられる。

本発明においては、殺虫活性の点から、上記一般式(I)においてAがC₁~C₃のアルキル基を表わし、Eが水素原子またはC₁~C₃のアルキル基を表わし、Xが水素原子またはC₁~C₄のアルキル基を表わし、Yが水素原子またはC₁~C₄のアルキル基を表わす化合物が好ましい。

一般式(I)で示される本発明化合物を具体的に例示すると表-1に示すものが挙げられるが、本発明化合物はこれらのみに限定されるものではない。

表-1



A	E	X	Y
CH ₃	H	H	H
C ₂ H ₅	H	H	H
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	H
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	H
CH ₃	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	H
CH ₃	H	CH ₃	H
C ₂ H ₅	H	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	H
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃	H

A	E	X	Y
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	CH ₃	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	H
CH ₃	H	C ₂ H ₅	H
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	H
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	C ₂ H ₅	H
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	H
C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	H
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	C ₂ H ₅	H
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H
C ₂ H ₅	H	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H
CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H
CH ₃	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H

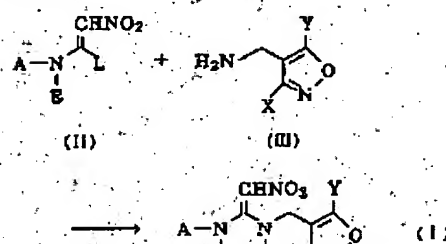
A	E	X	Y
CH ₃	CH ₃	<i>i</i> -C ₃ H ₇	H
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H
CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H
CH ₃	H	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H
CH ₃	CH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	H
CH ₃	H	H	CH ₃
C ₂ H ₅	H	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃
<i>i</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	H	CH ₃
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃
<i>n</i> -C ₄ H ₉	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	CH ₃
CH ₃	H	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	H	H	C ₂ H ₅
<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	C ₂ H ₅

A	E	X	Y
i-C ₃ H ₇	H	H	C ₂ H ₅
n-C ₄ H ₉	H	H	C ₂ H ₅
CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	CH ₃	H	C ₂ H ₅
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅
n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	C ₂ H ₅
CH ₃	H	H	n-C ₃ H ₇
C ₂ H ₅	H	H	n-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	H	n-C ₃ H ₇
CH ₃	H	H	i-C ₃ H ₇
CH ₃	CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
CH ₃	H	H	i-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	H	i-C ₄ H ₉
CH ₃	H	H	t-C ₄ H ₉
CH ₃	CH ₃	H	t-C ₄ H ₉
CH ₃	H	H	n-C ₆ H ₁₃
CH ₃	CH ₃	H	n-C ₆ H ₁₃
CH ₃	H	CH ₃	CH ₃

A	B	X	Y
C ₂ H ₅	H	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	H	C ₂ H ₅	CH ₃
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	CH ₃
CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃

次に、本発明化合物の製造方法について説明する。

一般式(I)で示されるイソオキサゾール誘導体は、例えば下記反応式に従って合成することができる。



(上記式中、A、E、X、Yは前記一般式(I)中で

定義した通りであり、Lはアルキルチオ基、アルキルスルフィニル基または塩素原子等の脱離基を表わす)

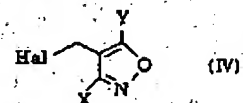
上記反応において好適に用いられる溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール類及び水が挙げられる。

反応は、通常、0～150℃の温度範囲で行なわれる。

上記一般式(II)で表わされるニトロエチレン誘導体は、特開昭57-7478号公報記載の方法に従って容易に合成することができる。

また上記一般式(III)で表わされるイソオキサゾール誘導体は下記一般式(IV)で表わされるイソオ

キサゾール誘導体から



(IV)式中X、Yは(III)式のX、Yと同義、Halはハロゲン原子を表わす。)

Delépine反応[例えば Synthesis, 161(1976)に記載]または Gabriel 合成[例えば J. Chem. Soc., 2348(1926)に記載]の方法で合成することができる。一般式(IV)で表わされる化合物のうち、一部は文献上公知の化合物であるが、それ以外の化合物については Zh. Obshch. Khim., 28, 2736(1958), Org. syn. Coll., vol. VI, P781(1988)に記載の方法あるいはそれに準じた方法で合成することができる。

[作用]

一般式(I)で示される化合物は下記の鞘翅目、鱗翅目、半翅目、直翅目、双翅目等の昆虫に著しい防除活性を有するが勿論これらに限定されるものではない。

- 1 半翅目：セジロウカ、トビイロウカ、ヒメトビウカ等のウカ類、フマグロヨコバイ、オオヨコバイ等のヨコバイ類、モモアカアブラムシ等のアブラムシ類
- 2 鱗翅目：ハスモンヨトウ、ニカメイチュウ、コブノメイガ等
- 3 鞘翅目：アズキゾウムシ等
- 4 双翅目：イエバエ、ネツタイシマカ、アカイエカ等

一般式(I)で示される本発明の化合物を殺虫剤として使用する場合には単独で用いてもよいが、通常は従来の農薬と同様に補助剤を用いて乳剤、粉剤、水和剤、粒剤などの形態に製剤し、そのまま、あるいは希釈して使用する。補助剤としては、殺虫剤の製剤に用いられる通常のもので用いられる。例えばタルク、カオリン、珪藻土、粘度、ダンブリンなどの固形担体、水、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、トルエン等の炭化水素

類、クロロベンゼンのようなハロゲン化炭化水素類、エーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ケトン類、アルコール類、アセトニトリル等のニトリル類などの溶媒、その他公知の乳化剤、分散剤などの界面活性剤があげられる。

また、所望によっては他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、昆虫生育調整物質、植物生育調整物質などと混用または併用することも可能である。

製剤された殺虫剤中の有効成分濃度は、特に限定されるものではないが、通常、粉剤では0.1~20重量%好ましくは0.2~10重量%、水和剤は1~90重量%好ましくは10~80重量%、乳剤は1~90重量%好ましくは10~40重量%、粒剤では0.5~30重量%好ましくは1~10重量%の有効成分を含有する。

上記一般式(I)で示される化合物殺虫剤として使用する場合、通常活性成分が5~1000ppm、好ましくは10~500ppmの濃度範囲で使用する。

[実施例]

次に本発明化合物の製造例、製剤例及び試験例

によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の例に限定されるものではない。

実施例1

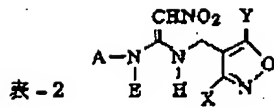
N-(5-メチルイリオキサゾール-4-イル)メチル-N-メチル-2-ニトロ-1,1-エテンジアミン
4-アミノメチル-5-メチルイリオキサゾール
0.20g、N-メチル-1-メチルチオ-2-ニトロエテンアミン 0.26g、水2mlの混合物を50℃にて6.5時間加熱撹拌した。次にアセトン50mlを加え無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムで精製することにより表-2記載の化合物(No.3) 0.22gを得た。融点163~164℃(分解)

実施例2

N-(3-メチルイソオキサゾール-4-イル)メチル-N,N-ジメチル-2-ニトロ-1,1-エテンジアミン
4-アミノメチル-3-メチルイソオキサゾール
1.12g、N,N-ジメチル-1-メチルチオ-2-ニト

ロエテンアミン 1.61g、水5mlの混合物を50℃にて3時間加熱撹拌した。次にアセトン60mlを加え溶媒を留去した。残渣をアセトニトリル100mlに溶解させ、無水硫酸マグネシウムで乾燥、濾過後溶媒を留去し残渣をシリカゲルカラムで精製することにより表-2記載の化合物(No.2) 1.15gを得た。融点111~114℃。

同様にて製造された本発明の代表的化合物を表-2に示す。



化合物No.	構 造				融点(m.p.)
	A	E	X	Y	
1	CH ₃	H	CH ₃	H	197-198°C(分解)
2	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	111-114°C
3	CH ₃	H	H	CH ₃	163-164°C(分解)
4	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	115-117°C(分解)
5	CH ₃	H	H	C ₂ H ₅	125-127.5°C
6	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	211-214°C(分解)
7	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	125-128°C

次に本発明化合物の製剤例を示す。尚、以下に「部」、「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

製剤例1：水和剤

合しておいたエチレングリコール8部、ソルボールAC3032(東邦化学社、商標名)5部、キサンタンガム0.1部を水56.9部に良く混合分散させた。次にこのスラリー状混合物を、ダイノミル(シンマルエンタープライゼス社)で湿式粉砕して、有効成分30%を含有するフロアブル剤を得た。

試験例1 トビイロウンカの幼虫に対する効果

製剤例1の処方に従って製剤された本発明化合物を含有する水和剤を展着剤(ソルボール3005X、東邦化学社)200ppmを含む水で希釈し、有効成分濃度が500ppmになるように調整した。直径2.5cm、高さ18cmのガラス円筒にトビイロウンカの3令幼虫5頭と稲苗を入れ、メッシュを貼ったキャップをかぶせ、上部から0.5ml/円筒となるように上記水溶液を散布し、25±1°Cの恒温室内に放した。放虫5日後に各円筒内の生死虫数を調査し、下記の式にて死虫率を算出した。

$$\text{死虫率(\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{死虫数} + \text{生虫数}} \times 100$$

尚、各試験には20頭のトビイロウンカ3令幼虫を

表-2の本発明の化合物20部、カーブレックス#80(塩野義製薬社、商標名)20部、クニライト201(クニミネ工業社、商標名)55部、高級アルコール硫酸エステル系界面活性剤ソルボール8070(東邦化学社、商標名)5部を配合し、均一に混合粉砕して、有効成分20%を含有する水和剤を得た。

製剤例2：粉剤

表-2の本発明の化合物0.5部、クレー(日本タルク社製)94.3部、ホワイターカーボン5部、およびイソプロピルアシッドホスフェート(PAP)0.2部を均一に混合粉砕して、0.5%粉剤を製造した。

製剤例3：乳剤

表-2の本発明の化合物20部を、カワカゾール(川崎化成社、商品名)32.5部、およびジメチルホルムアミド32.5部からなる混合溶媒に溶解させ、これにポリオキシエチレン系界面活性剤ソルボール3005X(東邦化学社、商標名)15部を加えて、有効成分20%を含有する乳剤を得た。

製剤例4：フロアブル剤

表-2に記載の本発明化合物30部、あらかじめ混

供試した。結果を表-3に示す。なお、表-3の各化合物No.は表-2中の化合物No.に対応する。

表-3

化合物No.	有効成分濃度(ppm)	死虫率(%)
1	500	100
2	500	100
3	500	100
4	500	100
5	500	100
6	500	100
7	500	100
無処理	—	0

試験例2 ツマグロヨコバイの幼虫に対する効果

製剤例1の処方に従って製剤された本発明化合物を含有する水和剤を展着剤(ソルボール3005X、東邦化学社)200ppmを含む水で希釈し、有効成分濃

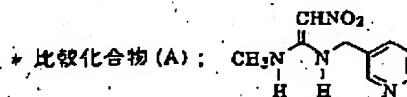
度が所定の濃度になるように調製した。直径2.5 cm、高さ18 cmのガラス円筒にツマグロヨコバイの3令幼虫5頭と湿田を入れ、メッシュを貼ったキャップをかぶせ、上部から0.5 ml/円筒となるように上記水溶液を散布し、25 ± 1°Cの恒温室内に放置した。放虫4日後に各円筒内の生死虫数を調査し、下記の式にて死虫率を算出した。

$$\text{死虫率}(\%) = \frac{\text{死虫数}}{\text{死虫数} + \text{生虫数}} \times 100$$

尚、各試験に供試した昆虫は20頭とする。結果を表-4に示す。なお、表-4の各化合物No.は表-2中の化合物No.に対応する。

表-4

化合物 No.	有効成分濃度 (ppm)	死虫率 (%)
1	500 12.5	100 100
2	500 12.5	100 100
3	500 12.5	100 100
4	500 12.5	100 100
5	500 12.5	100 100
6	500	100
7	500	100
比較化合物(A)*	500 12.5	100 20
無 処 理	—	0



特開平2-171号公報の実施例3(化合物3)

【発明の効果】

本発明の化合物は低薬量でも優れた殺虫活性を有しており、その価値は高い。

出願人 三菱化成株式会社
代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)